

# Síntese e caracterização de filmes finos de SiO<sub>2</sub> a partir da rota Sol-Gel para aplicação em TFT

Ana Paula de Melo Monteiro Modesto<sup>1</sup> e Thebano Emílio Almeida dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais-DINAM  
CTI/MCTI Renato Archer- Campinas/SP

apmodesto@cti.gov.br, tesantos@cti.gov.br

## Resumo

*Transistores de filme fino (TFT) são dispositivos presentes em nosso cotidiano, usados em uma variedade de aplicações, desde processadores, registradores e monitores de tela plana. Dessa forma, este trabalho visa à síntese e caracterização, a partir da rota sol-gel, de filmes finos de SiO<sub>2</sub> para serem aplicados em transistores. Além disso, contribuir com uma metodologia de deposição de baixo custo, para possíveis aplicações industriais e que pode ser facilmente expandido para produção em larga escala na fabricação de outros dispositivos de filme fino, como, OTFTs (Organic Thin Film Transistors), células solares, LCDs (Liquid Crystal Displays), OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), LEDs (Light Emitting Diodes) e sensores.*

*Palavras-chave: Síntese, Óxido de Silício, Sol-Gel, Transistores de Filmes Finos-TFT.*

## 1. Introdução

A rota sol-gel tem se tornado uma nova rota alternativa devido as suas várias características trazendo vantagem competitiva, como baixo custo de equipamentos, deposição de grande área a temperatura ambiente, boa homogeneidade, facilidade de controle de composição e possibilidade de deposição em substratos flexíveis (VOROTILOV, ORLOVA e PETROVSKY, 1992).

Os filmes finos de SiO<sub>2</sub> estão se tornando comuns para uso em óptica, aplicações magnéticas e térmicas, como revestimentos anti-reflexo, alta reflexão e isolamento térmico. Além disso, suas propriedades dielétricas tornam os filmes de SiO<sub>2</sub> interessantes para diferentes estruturas microeletrônicas, como os dispositivos TFT.

O método sol-gel quando comparado a outros métodos de deposição convencionais, apresentam o controle preciso da microestrutura do filme depositado, assim como o volume, tamanho dos poros e a área da superfície (BRINKER e SCHERER, 1990). Além disso, os revestimentos sol-gel de SiO<sub>2</sub> podem ser depositados em espessuras relativamente altas.

Neste trabalho, estudou-se a síntese e caracterização dos filmes finos de SiO<sub>2</sub>, a partir da rota sol-gel via spin-coating, variando-se a concentração do sol precursor e a temperatura do tratamento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub>.

## 2. Procedimento Experimental

Foram preparadas seis soluções precursoras com TEOS (Fluka), Etanol Anidro (Merck), água DI e HCl (Synth) com concentrações de 1,94 M, 1,47 M, 1,22 M, 0,98 M, 0,49 M e 0,24 M com razão molar de TEOS:ETANOL:H<sub>2</sub>O=1:8:7, para a concentração de 1,94 M. Um sol foi

preparado misturando TEOS e etanol e a sua diluição foi preparada misturando etanol, água deionizada e HCl (37%) agitando durante 3 h. Após esse tempo, o sol e a solução foram misturadas e a hidrólise da solução precursora ocorreu durante 24 h, a temperatura ambiente com agitação. Depois disso, o sol foi depositado no substrato de Si (100) tipo P, previamente lavado (limpeza orgânica e inorgânica, padrão de microeletrônica), no Spinner (Instrutemp PS-6100). A deposição foi realizada a 3000 rpm durante 30 s e, em seguida, colocadas em uma placa de aquecimento (ColeParmer, 04644) a 80 °C. Os filmes sinterizados em 120 °C, durante 30 min, em seguida, 200 °C durante 30 min e por fim, 400 °C durante 2 h. Foi utilizada uma rampa térmica de 40 °C/h entre cada temperatura para prevenir a stress térmico do filme. Em seguida, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico no RTP (W Allwin21 Corp., AccuThermo AW 610) nas seguintes temperaturas, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 C e 990 °C, com fluxo de argônio durante 30 s, obtendo-se os filmes finos de SiO<sub>2</sub>, apresentado no fluxograma (A) e foto (B) na Figura 1.

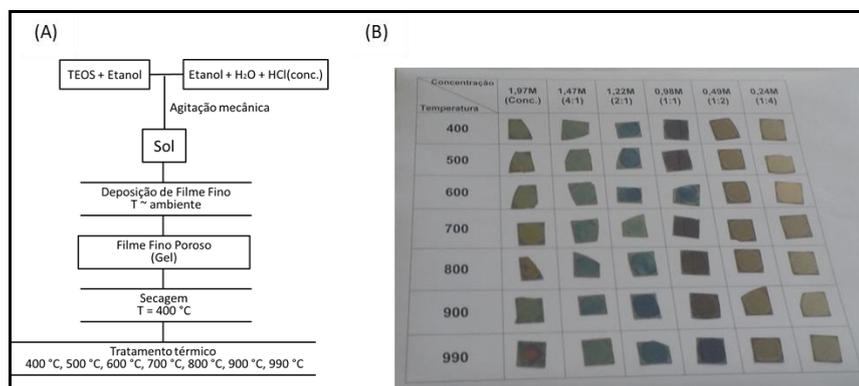


Figura 1 - (A) Fluxograma da preparação dos filmes e (B) foto dos filmes finos de SiO<sub>2</sub> depositados nas lâminas de Si (100)

Após o tratamento térmico, foram levantadas as características ópticas e mecânicas dos filmes finos de SiO<sub>2</sub>. A absorvância dos filmes foi obtida por FTIR modo ATR (PerkimElmer, Spectrum 100), espectro de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. As medidas de espessura foram realizadas por elipsometria (Accurion, Nanofilm EP4). O programa DAFIBM foi utilizado para se obter o índice de refração e a espessura. Além disso, baseado no trabalho realizado por Ee e Cheong (2008) foi deduzida a porosidade e a constante dielétrica. Conforme descrito pelos autores, a densidade do óxido ( $\rho$ ) é obtida partir do valor do índice de refração ( $n$ ) pela seguinte relação:

$$\rho = \frac{n - 1}{0,202} \quad (1)$$

Conhecendo o valor de  $\rho$ , a porosidade ( $\Pi$ ) e a constante dielétrica ( $\kappa$ ) podem ser deduzidas a partir das seguintes equações:

$$\Pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (2)$$

$$\kappa = 1 + 6,33 (n - 1) \quad (3)$$

em que  $\rho_s$  é a densidade de crescimento térmico convencional de um filme de SiO<sub>2</sub> (2,27 g/cm<sup>3</sup>).

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os espectros de transmitância dos filmes finos de SiO<sub>2</sub> à partir da variação da concentração do sol de SiO<sub>2</sub> e da temperatura do tratamento térmico, pela técnica de FTIR. A banda característica de SiO<sub>2</sub> em 1072 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Si-O<sup>-</sup> é observada em todas as amostras, porém com um deslocamento para baixos comprimentos de onda. Além disso, à medida que aumenta a temperatura do tratamento térmico nas amostras, diminui o comprimento de onda. Esse comportamento pode ser relacionado às condições de síntese, que pode ter resultado em uma estrutura de gel extensamente reticulada, que sofreu pouca condensação, fazendo com que o gel densifique por sinterização viscosa (INNOCENZI, 2003).

Além disso, pode ser observada a banda em 807 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento do grupo Si-O-Si em todos os filmes de SiO<sub>2</sub>, independentemente da concentração do sol de SiO<sub>2</sub> e temperatura do tratamento térmico (INNOCENZI, 2003).

A presença de água em 1612 cm<sup>-1</sup> é observada em todas as temperaturas, com exceção de 990 °C, independentemente da concentração do sol (INNOCENZI, 2003). O filme tratado a 990 °C não apresenta essa banda, indicando a eliminação de moléculas de água, em decorrência do processo de densificação. O processo de densificação foi acompanhado ainda pela diminuição da espessura. A presença de etanol é confirmada pela banda em 3600-3300 cm<sup>-1</sup>.

Como mostra a Figura 3 (A), a espessura variou significativamente com a concentração do sol de SiO<sub>2</sub>, de 43 a 236 nm e a medida que aumentou a concentração do sol aumentou a espessura. Por outro lado, nenhum efeito significativo é observado quando variou-se a temperatura do tratamento térmico nas concentrações de 0,49 M e 0,24 M. Esse fato corrobora com os resultados de FTIR, no qual foi possível observar a presença de resíduos dos precursores como etanol e água. Por outro lado, nas concentrações de 1,97 M, 1,47 M, 1,22 M e 0,98 M observou-se um pequeno efeito do tratamento térmico, que pode estar relacionado à saída de resíduos, como etanol e água, dos precursores nos filmes de SiO<sub>2</sub>.

Na Figura 3 (B), é possível observar que o índice de refração varia com a concentração do sol 1,97 M, 1,47 M e 0,24 e não varia significativamente com a temperatura. Com exceção dos filmes nas concentrações de 1,47 M e 0,24 M. Os valores do índice de refração variaram de 1,263 a 1,828.

A porosidade dos filmes finos de SiO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 3 (C). Os filmes obtidos na concentração de 1,97 M não apresentaram porosidade. A ausência de porosidade mensurável pode ser explicada pelas seguintes hipóteses: (i) ramificação fraca combinada com condensação limitada durante a formação do filme permite que os precursores interpenetram em resposta à diminuição da concentração de solvente, promovendo empacotamento denso e de baixo volume de poros; precursores fracamente ramificados são colapsados pela qualidade decrescente do solvente e pelas altas pressões capilares atingidas nos estágios finais de secagem quando o menisco do vapor líquido recua no interior do filme. Esses mecanismos são sinérgicos, uma vez que a interpenetração reduz os raios dos canais vazios com líquido, aumentando a magnitude da pressão capilar e, conseqüentemente, aumentando a extensão do colapso do filme. Somente a forte dependência da viscosidade na concentração inibe a interpenetração, mas, como ocorre pouca condensação adicional durante a etapa de deposição, a rigidez do precursor permanece baixa (BRINKER e SCHERER, 1990). Por outro lado, os filmes obtidos nas demais concentrações apresentaram porosidade que variaram de 5 a 42 %. Nas concentrações de 1,47 M e 0,24 M foi observado um efeito, à medida que aumentou a temperatura, aumentou a porosidade do filme, com exceção da temperatura de 700 °C.

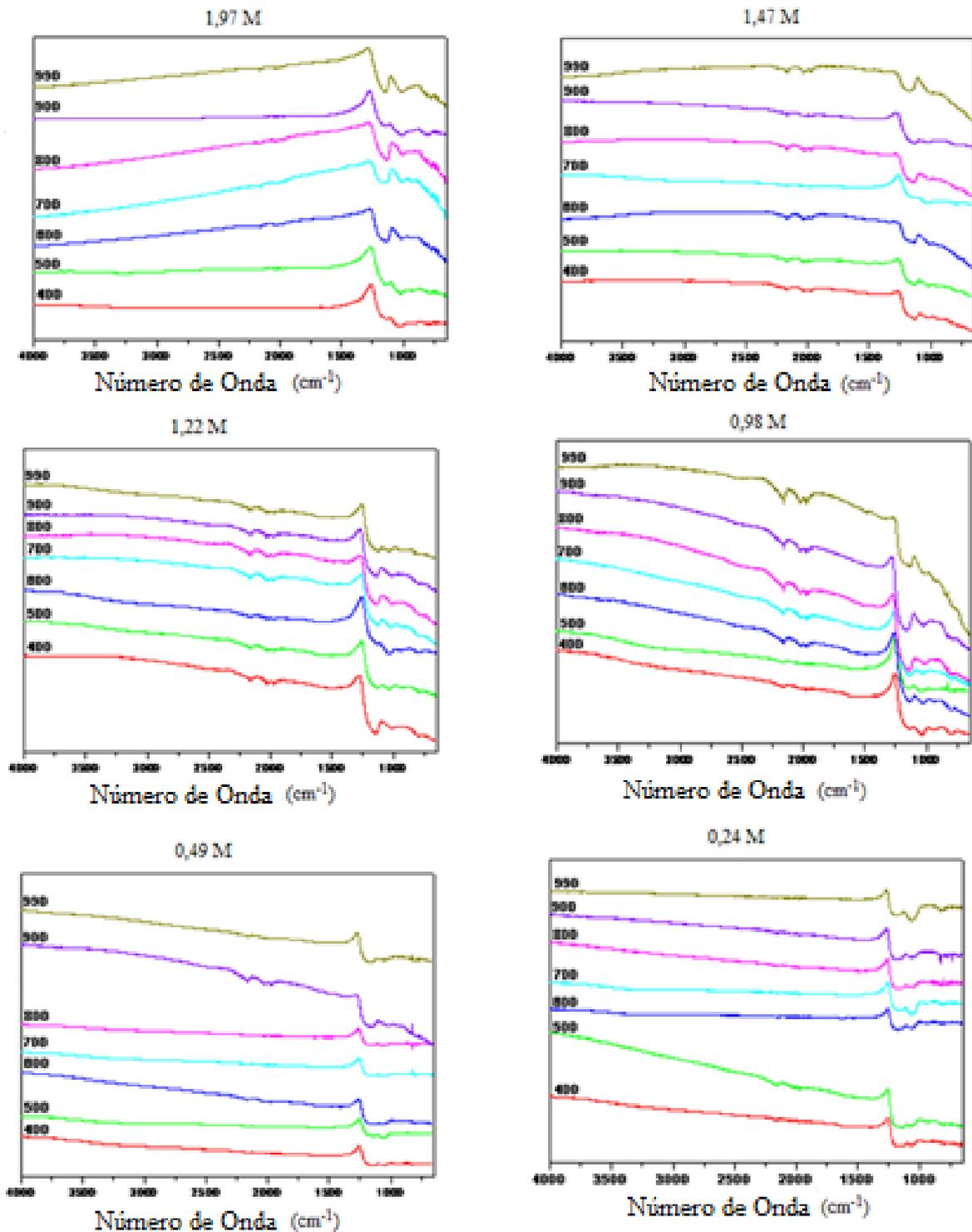


Figura 2 – Espectros de FTIR dos filmes finos de  $\text{SiO}_2$ , variando a concentração do sol e a temperatura do tratamento térmico.

No geral, a constante dielétrica aumentou com o aumento da concentração do sol, variando de aproximadamente 2,6 a 6, como mostra a Figura 3 (D). Também é possível observar um pequeno efeito do tratamento térmico de 400 a 600 °C nos filmes de concentração de 0,49 M e 0,24 M. À medida que aumentou a temperatura, diminuiu o valor da constante dielétrica. Isso pode ser atribuído ao aumento de vacâncias no filme. Nas demais temperaturas não foram observadas nenhuma influência significativa nos valores da constante dielétrica. Os valores

obtidos da constante dielétrica podem ser considerados bons, uma vez que na literatura está descrito como 3,6.

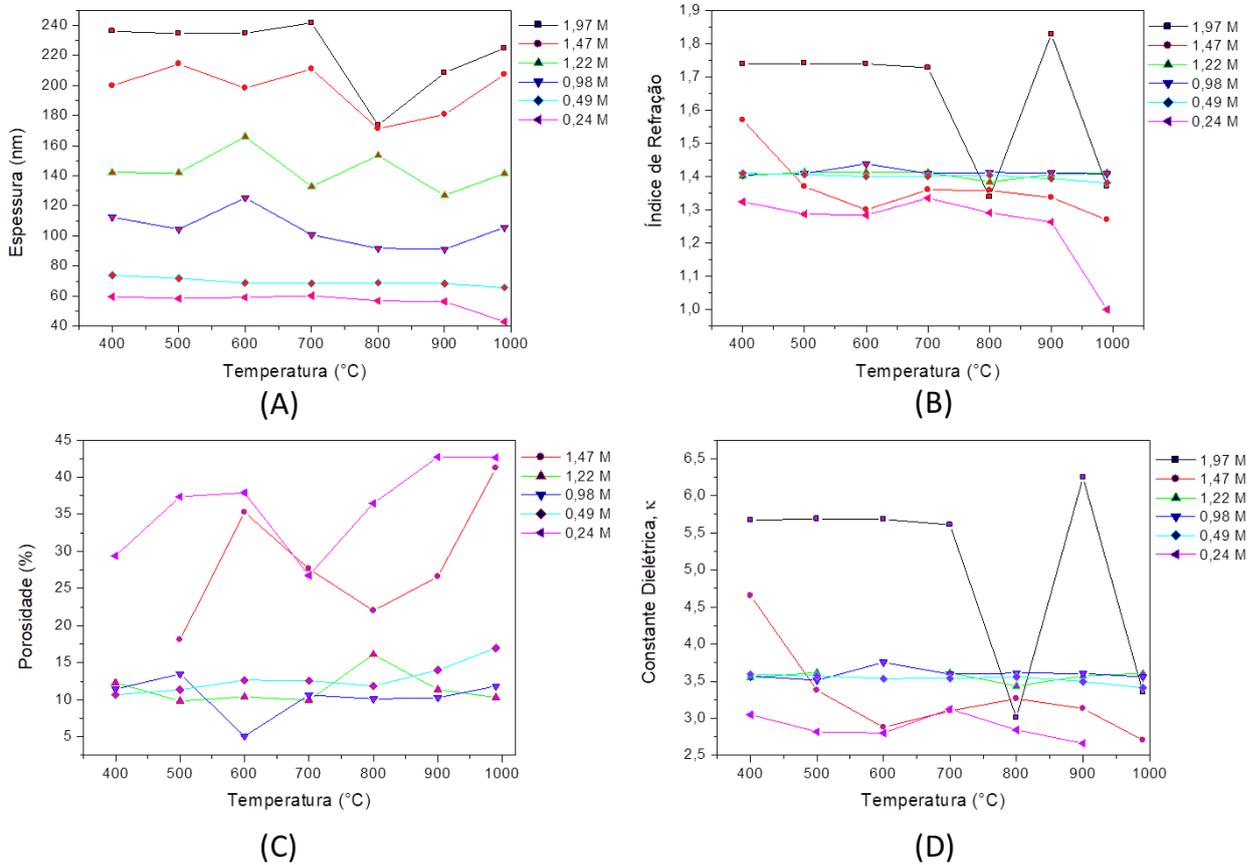


Figura 3 – (A) Espessura, (B) Índice de Refração, (C) Porcentagem de Porosidade e (D) Constante Dielétrica dos filmes finos de SiO<sub>2</sub> variando-se a concentração das soluções precursoras e o tratamento térmico

#### 4. Conclusões

Filmes finos de SiO<sub>2</sub> foram obtidos com sucesso. As medidas de FTIR-ATR indicaram que, mesmo após o tratamento térmico de 400 a 900 °C, foram encontradas a presença de resíduos de etanol e água nos filmes de SiO<sub>2</sub>. Nas medidas de espessura, índice de refração e constante dielétrica, no geral, não foram observadas nenhuma alteração significativa com o aumento da temperatura no tratamento térmico. Por outro lado, existe uma relação linear entre espessura e concentração do sol. À medida que diminui a concentração do sol diminui a espessura do filme, que variou de 236 a 43 nm. A porosidade dos filmes variou de 5 a 42 %. Além disso, os filmes alcançaram constante dielétrica de 6 a 2,6, preparados pela rota sol-gel, empregando spin-coating e tratamento térmico de 400 a 990 °C, mostrando-se promissores na aplicação em TFT.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e o PRJ 02.78 pelo apoio financeiro e a Angélica Denardi de Barros pelo apoio na realização deste trabalho. Ao Prof. Raphael Nagao e Eduardo Machado pelas medidas de elipsometria realizadas na Unicamp.

## Referências

**BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W.** *Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. New York: Academic Press, 1990.

**LU, NIANDUAN; JIANG, WENFENG; WU, QUANTAN; GENG, DI; LI, LING & LIU, MING.** *A Review for Compact Model of Thin-Film Transistors (TFTs)*. *Micromachines*, vol.9, p.599, 2018.

**INNOCENZI, PLINIO.** *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 316, p.309–31, 2003.

**VOROTILOV, K. A.; E. V. ORLOVA & V. I. PETROVSKY.** *Sol-gel silicon dioxide films*. *Thin Solid Films*, Vol. 209, p. 88- 194, 1992.

**EE, W. CHANG & CHEONG, K. YEW.** *Effects of annealing temperature on ultra-low dielectric constant SiO<sub>2</sub> thin films derived from sol-gel spin-on-coating*. *Physica B* Vol.403, p. 611–615, 2008.